

**GAS-BARRIERING FILM AND PREPARATION THEREOF**

Publication Number: 11-279306 (JP 11279306 A) , October 12, 1999

**Inventors:**

- MATSUI SHIGEKI
- KISHIMOTO YOSHIHIRO
- KAKIZAKI TAKASHI

**Applicants**

- DAINIPPON PRINTING CO LTD

Application Number: 10-101867 (JP 98101867) , March 31, 1998

**International Class:**

- C08J-007/06
- B32B-015/08
- C08J-007/00
- C23C-014/14

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a film having high barrier properties to O<sub>2</sub> gas, steam, or the like as well as excellent printability, processability, etc., by providing a plasma-treatment surface with O<sub>2</sub> gas on the surface of an unstretched PP film, furthermore, by providing an aluminum deposition film on the plasma-treatment surface. **SOLUTION:** An unstretched PP film is provided on the surface plasma-treated with O<sub>2</sub> gas or both O<sub>2</sub> gas and either Ar gas or He gas, furthermore, provided on the treated surface with an Al deposited film of a thickness of pref. 100-2,000 Å. Pref., the surface of the unstretched PP film immediately before the Al deposition film formation is provided with a plasma-treated surface in-line. Pref., the plasma-treatment is carried out using a mixed gas of O<sub>2</sub> gas and Ar gas with a gas press. of  $1 \times 10^{-1}$  to  $1 \times 10^{-10}$  Torr and in a ratio as a gas partial press. of O<sub>2</sub> gas:Ar gas=100:0 to 30:70; a plasma output power of 5-70 kW; and a treating speed of 50-800 m/min, thus giving a plasma-treated surface. **COPYRIGHT:** (C)1999,JPO

JAPIO

© 2001 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 6337704

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-279306

(43) 公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 8 J 7/06	C E S	C 0 8 J 7/06 C E S Z
B 3 2 B 15/08	1 0 3	B 3 2 B 15/08 1 0 3 Z
C 0 8 J 7/00	3 0 6	C 0 8 J 7/00 3 0 6
C 2 3 C 14/14		C 2 3 C 14/14 B

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-101867

(22) 出願日 平成10年(1998) 3 月31日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 松井 茂樹

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 岸本 好弘

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 柿崎 俊

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

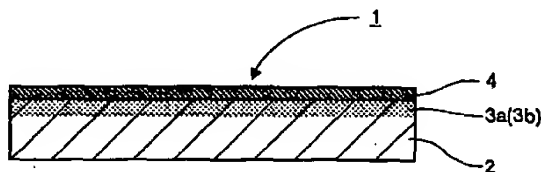
(74) 代理人 弁理士 金山 聡

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性フィルムおよびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 酸素ガスあるいは水蒸気等に対するハイバリア性を有し、かつ、印刷加工適性、ラミネート加工適性、製袋加工適性等の後処理加工適性に優れ、例えば、飲食品、医薬品、化粧品、化学品、電子部品、その他等の種々の物品を充填包装するに有用なガスバリア性フィルムを提供することである。

【解決手段】 無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、酸素ガスによるプラズマ処理面、または、酸素ガスとアルゴンガスまたはヘリウムガスとの混合ガスによるプラズマ処理面を設け、更に、該プラズマ処理面に、アルミニウムの蒸着膜を設けてなることを特徴とするガスバリア性フィルムおよびその製造法に関するものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、酸素ガスによるプラズマ処理面、または、酸素ガスとアルゴンガスまたはヘリウムガスとの混合ガスによるプラズマ処理面を設け、更に、該プラズマ処理面に、アルミニウムの蒸着膜を設けたことを特徴とするガスバリア性フィルム。

【請求項2】 アルミニウムの蒸着膜を設ける直前の無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、インラインでプラズマ処理面を設けたことを特徴とする上記の請求項1に記載するガスバリア性フィルム。

【請求項3】 アルミニウムの蒸着膜が、膜厚100Å～2000Åであることを特徴とする上記の請求項1または2に記載するガスバリア性フィルム。

【請求項4】 アルミニウムの蒸着膜が、膜厚100Å～1000Åであることを特徴とする上記の請求項1、2または3に記載するガスバリア性フィルム。

【請求項5】 無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、酸素ガスによるプラズマ処理、または、酸素ガスとアルゴンガスまたはヘリウムガスとの混合ガスによるプラズマ処理を行い、次いで、アルミニウムの蒸着膜を形成することを特徴とするガスバリア性フィルムの製造法。

【請求項6】 アルミニウムの蒸着膜を形成する直前の無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、インラインでプラズマ処理を行うことを特徴とする上記の請求項5に記載するガスバリア性フィルムの製造法。

【請求項7】 酸素ガスとアルゴンガスとの混合ガスが、そのガス圧が、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-10}$  Torrであり、その比率が、分圧比で酸素ガス：アルゴンガス＝100：0～30：70であり、そのプラズマ出力が、5～70kWであり、その処理速度が、50～800m/minであることを特徴とする上記の請求項5または6に記載するガスバリア性フィルムの製造法。

【請求項8】 酸素ガスとアルゴンガスとの混合ガスが、そのガス圧が、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-8}$  Torrであり、その比率が、分圧比で酸素ガス：アルゴンガス＝90：10～70：30であり、そのプラズマ出力が、10～50kWであり、その処理速度が、200～600m/minであることを特徴とする上記の請求項5、6または7に記載するガスバリア性フィルムの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスバリア性フィルムおよびその製造法に関し、更に詳しくは、酸素ガスあるいは水蒸気等に対するバリア性等に優れ、更に、ラミネート適性を有し、飲食品、医薬品、化粧品、化学品、電子部品、その他等の種々の物品を充填包装する包装材料として有用なガスバリア性フィルムおよびその製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、飲食品、医薬品、化粧品、その他等の種々の物品を充填包装するために、種々の包装用素材が開発され、提案されている。而して、それらの一つに、例えば、酸素ガスあるいは水蒸気等に対するバリア性素材として、アルミニウム箔あるいは、アルミニウム蒸着フィルム等が知られている。また、近年、プラスチック基材の表面に、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、その他等の無機酸化物を使用し、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理気相成長法(PVD法)、あるいは、プラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法、光化学気相成長法等の化学気相成長法(CVD法)等を利用して、その無機酸化物の蒸着膜を形成してなる透明ガスバリア性フィルムが開発され、提案されている。ところで、上記のアルミニウム蒸着フィルムの一つとして、蒸着用基材として、無延伸ポリプロピレンフィルムを使用したガスバリア性フィルムがある。このものは、無延伸ポリプロピレンフィルムが、シール性、耐熱性、耐油性等を有し、更に、水蒸気に対するバリア性に優れ、また、ポリエチレン系樹脂のフィルムと比較して樹脂臭がない等の利点を有することから、この表面にアルミニウムの蒸着膜を良好に形成し、かつ、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性を有するヒートシーラント素材として、その有用性が期待されているものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のアルミニウム蒸着フィルムにおいて、蒸着用基材として、無延伸ポリプロピレンフィルムを使用したガスバリア性フィルムにおいては、酸素ガスあるいは水蒸気等に対するバリア性が優れているとは言うものの、アルミニウム箔等の従来のバリア性素材と比較して劣るものであり、例えば、酸素透過度が、約30～50cc/m<sup>2</sup>/day位しか有しないものである。このため、上記のアルミニウム蒸着フィルムにおいて、そのバリア性を向上させるために、種々の方法が試みられており、例えば、アルミニウムの蒸着膜の膜厚をある程度の厚さにすること等が試みられている。しかしながら、上記のようにアルミニウムの蒸着膜の膜厚を厚くすると、該アルミニウムの蒸着膜は、可撓性に欠けることから、例えば、フィルムの巻き取り、印刷加工、ラミネート加工、あるいは、製袋加工等の後処理加工において、該アルミニウムの蒸着膜にクラック等を発生し、それに伴って、酸素ガスあるいは水蒸気等に対するバリア性を著しく低下させるという問題点があるものである。更に、上記のガスバリア性フィルムにおいて、そのバリア性を向上させるために、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、予め、前処理を行う方法、あるいは、上記の無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、予め、アンカーコート剤層を形成する方法、更に、上記のアルミニウムの蒸着膜面に過

酸化水素をコーティングしてバリア性を向上させる方法等も提案されているが、それによる効果は、それなりに期待し得るものであるが、未だ、十分に満足し得るハイバリア性を有するガスバリア性フィルムを製造することは困難であるというのが実状であり、更に、付言すれば、そのような操作を行うこと自体、その製造工程が増えることからその製造コストを高めるという問題点がある。例えば、ポリウレタン系の有機系アンカーコート剤を使用し、予め、これを無延伸ポリプロピレンフィルムの表面にコーティングしてアンカーコート剤層を形成し、次いで、該アンカーコート剤層を介して、アルミニウムの蒸着膜を形成すると、アンカーコート剤層中に含まれる残留溶剤等のために、蒸着中の真空度が低下し、更には、アンカーコート剤層自体が、柔らかいため、アンカーコート剤層表面において、蒸着膜がうまく成長せず、所望どおりの蒸着膜を形成することが困難であり、その結果、酸素ガスあるいは水蒸気等に対するバリア性に優れたガスバリア性フィルムを製造することが困難であるというのが実状である。更に、上記の蒸着用基材として、無延伸ポリプロピレンフィルムを使用したガスバリア性フィルムにおいては、無延伸ポリプロピレンフィルムとアルミニウムの蒸着膜との密着性に問題点があり、例えば、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面にアルミニウムの蒸着膜を設けたガスバリア性フィルムと、他の樹脂のフィルムないしシート等とラミネートして積層体を製造し、これを使用して種々の物品を充填包装する包装用容器を製造したとしても、包装用容器、あるいは、これを構成する積層体において、その包装用容器を構成するシール強度、あるいは、積層体を構成するラミネート強度等が、不十分であり、しばしば、包装用容器を構成するシール間、或いは、積層体を構成するラミネート層間等において層間剥離等の現象を発生し、その用をなさないという問題点がある。そこで本発明は、酸素ガスあるいは水蒸気等に対するハイバリア性を有し、かつ、印刷加工適性、ラミネート加工適性、製袋加工適性等の後処理加工適性に優れ、例えば、飲食品、医薬品、化粧品、化学品、電子部品、その他等の種々の物品を充填包装するに有用なガスバリア性フィルムを提供することである。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような問題点を解決すべく種々研究の結果、蒸着膜形成直前の無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、酸素ガスによるプラズマ処理、または、酸素ガスとアルゴンガスまたはヘリウムガスとの混合ガスによるプラズマ処理を行い、次いで、そのプラズマ処理面に、アルミニウムの蒸着膜を形成したところ、緻密なアルミニウムの蒸着膜を形成することができ、かつ、従来品と比較して、より薄い膜厚でも十分にハイバリア性を有し、更に、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面とアルミニウムの蒸着膜と

の密着性に優れ、その結果、酸素ガスあるいは水蒸気等に対する極めて高いバリア性を有し、かつ、透明性に優れ、更に、印刷加工適性、ラミネート加工適性、製袋加工適性等の後処理加工適性に優れ、例えば、飲食品、医薬品、化粧品、化学品、電子部品、その他等の種々の物品を充填包装するに有用なガスバリア性フィルムを製造し得ることを見出して本発明を完成したものである。

【0005】すなわち、本発明は、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、酸素ガスによるプラズマ処理面、または、酸素ガスとアルゴンガスまたはヘリウムガスとの混合ガスによるプラズマ処理面を設け、更に、該プラズマ処理面に、アルミニウムの蒸着膜を設けてなることを特徴とするガスバリア性フィルムおよびその製造法に関するものである。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】上記の本発明について以下に更に詳しく説明する。まず、本発明にかかるガスバリア性フィルムの構成について、その一例を例示して図面を用いて説明すると、図1は、本発明にかかるガスバリア性フィルムについてその一例の層構成を示す模式的断面図である。

【0007】すなわち、本発明にかかるガスバリア性フィルム1は、図1に示すように、無延伸ポリプロピレンフィルム2の表面に、アルミニウムの蒸着膜形成直前に、酸素ガスによるプラズマ処理面3a、または、酸素ガスとアルゴンガスまたはヘリウムガスとの混合ガスによるプラズマ処理面3bを形成し、更に、該プラズマ処理面3a(3b)に、アルミニウムの蒸着膜4を設けた構成からなるものである。

【0008】上記の本発明において、本発明にかかるガスバリア性フィルムを構成する無延伸ポリプロピレンフィルムとしては、例えば、プロピレンの単独重合体等からなるポリプロピレンホモポリマー、あるいは、プロピレンとエチレン、ブテン-1等の他のオレフィン系モノマーとの共重合体等からなるポリプロピレンコポリマー等のポリプロピレン系樹脂を使用し、これを押し出し成形法、Tダイ成形法、インフレーション成形法、あるいは、キャスト成形法等による公知のフィルム成形法にて成形してなるポリプロピレン系樹脂の未延伸のフィルムないしシートを使用することができる。而して、本発明において、上記の無延伸ポリプロピレンフィルムは、ヒートシール性、耐熱性、耐油性等を有し、かつ、表面平滑性に優れ、更に、水蒸気に対するバリア性に優れていることが望ましいものであり、また、内容物を見えることができること等の観点から透明性を有することが好ましい。なお、上記の無延伸ポリプロピレンフィルムの厚さとしては、製造時の安定性等から適宜に設定することが可能であるが、約10 $\mu$ mないし100 $\mu$ m位が好ましくは、更には、20 $\mu$ mないし50 $\mu$ m位が望ましい。次に、本発明において、上記の無延伸ポリプロピレ

ンフィルムとしては、例えば、低～高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、酸変性ポリエチレン、酸変性ポリプロピレン等のヒートシール性を有するポリオレフィン系樹脂を使用し、これとポリプロピレンとを組み合わせ、これらを、例えば、Tダイ共押し出し成形法、あるいは、共押し出しインフレーション成形法等を利用して共押し出してなる共押し出し積層体フィルム等も使用することができる。なお、本発明において、用途に応じて、例えば、帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、充填剤、その他等の所望の添加剤を、その透明性に影響しない範囲内で任意に添加し、それらを含むポリプロピレン系樹脂のフィルムないしシート等も使用することができる。

【0009】また、上記の本発明において、本発明にかかる透明バリア性フィルムを構成するプラズマ処理面について説明すると、かかるプラズマ処理面は、気体をアーク放電により電離させることにより生じるプラズマガスを利用して表面改質を行なうプラズマ表面処理法等を利用してプラズマ処理面を形成することができるものである。すなわち、本発明においては、酸素ガス、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の無機ガスをプラズマガスとして使用する方法でプラズマ処理を行って、プラズマ処理面を形成することができる。而して、本発明において、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に行うプラズマ処理としては、プラズマ放電処理の際に、酸素ガス、または、酸素ガスとアルゴンガスまたはヘリウムガスとの混合ガスを使用してプラズマ処理を行なうことが好ましく、このようなプラズマ処理により、より低い電圧でプラズマ処理を行なうことが可能であり、これにより、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面の変色等を防止して、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、良好にプラズマ処理面を設けることができるものである。

【0010】ところで、本発明において、上記のプラズマ処理としては、酸素ガスとアルゴンガスとの混合ガスを使用してプラズマ処理を行うことが最も望ましく、また、そのプラズマ処理は、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面にアルミニウムの蒸着膜を形成する直前にインラインで行うことが望ましいものである。すなわち、本発明においては、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、アルミニウムの蒸着膜を形成する直前に、インラインでプラズマ処理を行うことにより、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に付着している水分や塵等を除去すると共に、更に、プラズマ中で活性化された酸素分子が無延伸ポリプロピレンフィルムの表面と化学反応を起こすことによって、その処理面に薄くて平滑性の高い酸化被膜を形成したプラズマ処理面を設けることができるものである。更に、本発明においては、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、アルミニウムの蒸着膜を形成する直前に、インラインでプラズマ処理を行うことにより、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、例えば、水酸

基（-OH基）等が形成されているプラズマ処理面を設けることもできるものである。而して、本発明においては、上記のようなプラズマ処理により、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に酸化被膜、あるいは、水酸基（-OH基）等が形成されているプラズマ処理面上に、後述するように、蒸着により、アルミニウムの蒸着膜を形成すると、非常に緻密なアルミニウムの蒸着膜を形成することができ、しかも、無延伸ポリプロピレンフィルムとアルミニウムの蒸着膜との密着性に優れ、その結果、アルミニウムの蒸着膜の膜厚は、従来のそれと比較して、より薄い膜厚で、十分に、酸素ガスあるいは水蒸気等に対する極めて高いバリア性薄膜を形成することができるものである。しかも、本発明においては、上記のようにアルミニウムの蒸着膜を、従来のそれと比較して、より薄い膜厚で形成して、十分に酸素ガスあるいは水蒸気等に対する高いバリア性薄膜とすることができることから、例えば、フィルムの巻き取り、印刷加工、ラミネート加工、あるいは、製袋加工等の後処理加工において、上記のアルミニウムの蒸着膜にクラック等の発生等を防止することができ、いわゆる、後加工適性を向上させることができるという利点も有するものである。更に、本発明においては、上記のように、無延伸ポリプロピレンフィルムとアルミニウムの蒸着膜との密着性が優れていることから、他の樹脂のフィルムないしシート等のラミネート適性も向上するものである。また、本発明においては、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、そのアルミニウムの蒸着膜形成直前にインラインでプラズマ処理を行うことから、ガスバリア性フィルムの製造コスト面においても、他の方法等と比較して極めて優れているものである。

【0011】なお、本発明において、上記のプラズマ処理においては、プラズマ処理条件が極めて重要であり、その条件によって得られる効果は、全く異なる。而して、本発明において、プラズマ処理と化学反応に影響する要因としては、プラズマ出力、ガスの種類、ガスの供給量、および、処理時間等を挙げることができる。本発明において、プラズマ処理としては、具体的には、酸素ガスとアルゴンガスとの混合ガスを使用することが望ましく、そして、その酸素ガスとアルゴンガスとの混合ガスのガス圧としては、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-10}$  Torr位、より好ましくは、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-8}$  Torr位が望ましく、また、酸素ガスとアルゴンガスとの比率としては、分圧比で酸素ガス：アルゴンガス＝10：0～30：70位、より好ましくは、90：10～70：30位が望ましく、更に、そのプラズマ出力としては、5～70kW位、より好ましくは、10～50kW位が望ましく、更にまた、その処理速度としては、50～800m/min位、より好ましくは、200～600m/min位が望ましい。上記の酸素ガスとアルゴンガスとの分圧比において、アルゴンガス分圧が高くな

ると、プラズマで活性化される酸素分子が少なくなり、アルゴンガスが還元性ガスとして無延伸ポリプロピレンフィルムと反応し、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面の酸化による酸化被膜、あるいは、水酸基等の導入が阻害されることから好ましくないものである。また、上記のプラズマ出力が、5kW未満、更には、10kW未満の場合には、酸素ガスの活性化が低下し、高活性の酸素原子が生成しにくいことから好ましくなく、また、70kWを越えると、更には、50kWを越えると、プラズマ出力が高すぎるので、無延伸ポリプロピレンフィルムの劣化によりガスバリア性フィルムそのものの物性が低下するという問題を引き起こすことから好ましくないものである。更に、上記の処理速度が、50m/min未満、更には、200m/min未満であると、無延伸ポリプロピレンフィルムに対する酸素プラズマ量が少なく、また、800m/minを越えると、更には、600m/minを越えると、無延伸ポリプロピレンフィルムの酸化が急速に進み、無延伸ポリプロピレンフィルムが多孔質状になり、バリア性が低下して好ましくないものである。

【0012】ところで、本発明において、プラズマ処理において、プラズマを発生させる方法としては、例えば、直流グロー放電、高周波(Audio Frequency: AF、Radio Frequency: RF)放電、マイクロ波放電等の3通りの装置を利用して行うことができる。而して、本発明においては、通常は、13.56MHzの高周波(AF)放電装置を利用して行うことができる。

【0013】なお、本発明において、アルミニウムの蒸着膜形成直前の無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、上記のようなプラズマ処理により形成されるプラズマ処理面について、例えば、X線光電子分光装置(X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS)、二次イオン質量分析装置(Secondary Ion Mass Spectroscopy、SIMS)等の表面分析装置を用い、深さ方向にイオンエッチングする等して分析する方法を利用して、プラズマ処理面の分析を行うことより、前述のように、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に付着している水分や塵等を除去されると共に、更に、プラズマ中で活性化された酸素分子が無延伸ポリプロピレンフィルムの表面と化学反応を起こすことによって、その処理面に薄くて平滑性の高い酸化被膜を形成したプラズマ処理面であること、更に、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、例えば、水酸基(-OH基)等の官能基が形成されているプラズマ処理面であることを確認することができるものである。具体的には、X線源として、MgK $\alpha$ 1.2、X線出力として15Kv、20mAの測定条件で表面～100ÅのXPS分析を行い、而して、酸化被膜の形成状態は、表面のO/Cの組成比を測定して確認

することができ、処理前のO/C組成比と処理後のO/C組成比は、処理後の方が、酸化物が形成される分、大きくなる。また、水酸基(-OH基)等の形成状態は、O1sの532eV位置のピークを測定して確認することができ、処理前は、532eVの位置にピークは存在しないが、O<sub>2</sub>プラズマ処理することによって、OH基の存在を意味するO1sの532eVの位置にピークが生じるものである。

【0014】次に、本発明において、本発明にかかるガスバリア性フィルムを構成するアルミニウムの蒸着膜としては、蒸着源として、アルミニウム金属を使用し、これを蒸発させ蒸着させてなる非結晶性のアルミニウムの蒸着膜を使用することができる。また、本発明において、上記のアルミニウムの蒸着膜の膜厚としては、100～2000Å位、より好ましくは、100～1000Å位が望ましく、而して、上記において、2000Å、更には、1000Åより厚くなると、その膜の可撓性が低下し、膜にクラック等が発生し易くなるので好ましくなく、また、100Å未満であると、そのバリア性等の効果を奏することが困難になることから好ましくないものである。而して、本発明において、上記のアルミニウムの蒸着膜は、具体的には、例えば、上記のようなアルミニウム等の金属等を使用し、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理気相成長法(物理気相成長法、Physical Vapor Deposition法、PVD法)によって、アルミニウムの蒸着膜を形成し、これを使用することができる。上記において、蒸着原料の加熱方式としては、例えば、エレクトロンビーム(EB)方式、高周波誘導加熱方式、抵抗加熱方式等を用いられる。

【0015】次に、本発明において、上記のようなプラズマ処理面、および、アルミニウムの蒸着膜の形成等からなる本発明にかかるガスバリア性フィルムの製造法について具体的に説明すると、図2は、本発明にかかるガスバリア性フィルムの製造法についてその一例を例示する巻き取り式真空蒸着装置の概略的構成図である。

【0016】本発明において、本発明にかかるガスバリア性フィルムの製造法は、具体的には、図2に示すように、まず、巻き取り式真空蒸着装置11の真空チャンバ-12の中で、巻き出しロール13から無延伸ポリプロピレンフィルム14を繰り出し、更に、該無延伸ポリプロピレンフィルム14をガイドロール15、16を介して、冷却したコーティングドラム17に案内する。而して、本発明においては、上記のガイドロール16と冷却したコーティングドラム17との間にプラズマ発生口18を配置し、ここで、無延伸ポリプロピレンフィルム14の表面に、上記のプラズマ発生口18を利用して、該プラズマ発生口18から酸素ガスプラズマ、または、酸素ガスとアルゴンガスまたはヘリウムガスとの混合ガスプラズマを発生させてプラズマ処理を行って、上記の無

延伸ポリプロピレンフィルム14の表面に、プラズマ処理面を形成する。次いで、本発明においては、上記でプラズマ処理面を設けた無延伸ポリプロピレンフィルム14を冷却したコーティングドラム17の上に案内し、次いで、無延伸ポリプロピレンフィルム14のプラズマ処理面に、蒸着源19として、アルミニウム(金属)等を使用し、これらをつぼ20の中に入れ、該つぼ20中で熱せられたアルミニウム(金属)を蒸発させ、マスク21、21を介してアルミニウムの蒸着膜を成膜化し、次いで、該アルミニウムの蒸着膜を形成した無延伸ポリプロピレンフィルム14を、ガイドロール15、16を介して、巻き取りロール23に巻き取って、本発明にかかるガスバリア性フィルムを製造することができるものである。上記の例示は、その製造法の一例であり、本発明は、この例示により限定されるものではない。

【0017】上記のように、本発明において、アルミニウムの蒸着膜形成直前の無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、酸素ガスによるプラズマ処理面、または、酸素ガスとアルゴンガスまたはヘリウムガスとの混合ガスによるプラズマ処理面を設け、次いで、該プラズマ処理面にアルミニウムの蒸着膜を形成して、本発明にかかるガスバリア性フィルムを製造するものである。而して、上記の本発明にかかるガスバリア性フィルムは、前述のように、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、アルミニウムの蒸着膜を形成する直前に、インラインでプラズマ処理を行うことにより、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に付着している水分や塵等を除去すると共に、更に、プラズマ中で活性化された酸素分子が無延伸ポリプロピレンフィルムの表面と化学反応を起こすことによって、その処理面に薄くて平滑性の高い被膜を形成したプラズマ処理面を設けることができるものであり、更に、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、例えば、水酸基(—OH基)等が形成されているプラズマ処理面を設けることもできるものである。而して、本発明においては、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に酸化被膜、あるいは、水酸基(—OH基)等が形成されているプラズマ処理面上に、アルミニウムの蒸着膜を蒸着すると、非常に緻密なアルミニウムの蒸着膜を形成することができ、しかも、無延伸ポリプロピレンフィルムとアルミニウムの蒸着膜との密着性に優れ、その結果、アルミニウムの蒸着膜の膜厚は、従来のそれと比較して、より薄い膜厚で、十分に、酸素ガスあるいは水蒸気等に対する極めて高いバリア性薄膜を形成することができるものである。しかも、本発明においては、上記のようにアルミニウムの蒸着膜を、従来のそれと比較して、より薄い膜厚で形成して、十分に酸素ガスあるいは水蒸気等に対する高いバリア性薄膜とすることができることから、例えば、フィルムの巻き取り、印刷加工、ラミネート加工、あるいは、製袋加工等の後処理加工において、上記

の酸化アルミニウムの蒸着膜にクラック等の発生等を防止することができ、いわゆる、後加工適性等を向上させることができるという利点も有するものである。更に、本発明においては、上記のように、無延伸ポリプロピレンフィルムとアルミニウムの蒸着膜との密着性が優れていることから、他の樹脂のフィルムないしシート等のラミネート適性も向上するものである。また、本発明においては、アルミニウムの蒸着膜を形成するインラインでプラズマ処理を行うことができることから、その製造コストを著しく低減することが可能であり、他の方法とコスト面において極めて優れているものである。

【0018】上記のようにして製造した本発明にかかるガスバリア性フィルムは、例えば、樹脂のフィルム、紙基材、金属素材、合成紙、セロハン、その他等の包装用容器を構成する包装用素材等と任意に組み合わせて、例えば、ラミネートして種々の積層体を製造し、種々の物品を充填包装する適した包装材料を製造可能とするものである。上記の樹脂のフィルムとしては、具体的には、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン—プロピレン共重合体、エチレン—酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン—アクリル酸エチル共重合体、エチレン—アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、酸変性ポリオレフィン系樹脂、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニル—塩化ビニリデン共重合体、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル—スチレン共重合体(AS系樹脂)、アクリロニトリル—ブタジーン—スチレン共重合体(ABS系樹脂)、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン—酢酸ビニル共重合体のケン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルロース、その他等の公知の樹脂のフィルムないしシートから任意に選択して使用することができる。本発明において、上記のフィルムないしシートは、未延伸、一軸ないし二軸方向に延伸されたもの等のいずれのものでも使用することができる。また、その厚さは、任意であるが、数 $\mu\text{m}$ から300 $\mu\text{m}$ 位の範囲から選択して使用することができる。更に、本発明においては、フィルムないしシートとしては、押し出し成膜、インフレーション成膜、コーティング膜等のいずれの性状の膜でもよい。また、上記において、紙基材としては、例えば、強サイズ性の晒または未晒の紙基材、あるいは純白ロール紙、クラフト紙、板紙、加工紙等の紙基材、その他等を使用することができる。上記において、紙層を構成する紙基材としては、坪量約80～600 $\text{g}/\text{m}^2$ 位のもの、好ましくは、坪量約100～450 $\text{g}/\text{m}^2$ 位のものを使用

することが望ましい。また、上記に於いて、金属素材としては、例えば、アルミニウム箔等を使用することができる。

【0019】次に、上記の本発明において、上記のような材料を使用して積層体を製造する方法について説明すると、かかる方法としては、通常の包装材料をラミネートする方法、例えば、ウェットラミネーション法、ドライラミネーション法、無溶剤型ドライラミネーション法、押し出しラミネーション法、Tダイ押し出し成形法、共押し出しラミネーション法、インフレーション法、共押し出しインフレーション法、その他等で行うことができる。而して、本発明においては、上記の積層を行う際に、必要ならば、例えば、コロナ処理、オゾン処理、フレーム処理、その他等の前処理をフィルムに施すことができ、また、例えば、ポリエステル系、イソシアネート系（ウレタン系）、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、有機チタン系等のアンカーコーティング剤、あるいはポリウレタン系、ポリアクリル系、ポリエステル系、エポキシ系、ポリ酢酸ビニル系、セルロース系、その他等のラミネート用接着剤等の公知のアンカーコート剤、接着剤等を使用することができる。

【0020】次に、本発明において、上記のような積層体を使用して製袋ないし製函する方法について説明すると、例えば、包装用容器がプラスチックフィルム等からなる軟包装袋の場合、上記のような方法で製造した積層体を使用し、その内層のヒートシール性樹脂層の面を対向させて、それを折り重ねるか、或いはその二枚を重ね合わせ、更にその周辺端部をヒートシールしてシール部を設けて袋体を構成することができる。而して、その製袋方法としては、上記の積層体を、その内層の面を対向させて折り曲げるか、あるいはその二枚を重ね合わせ、更にその外周の周辺端部を、例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型（ピローシール型）、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、その他等のヒートシール形態によりヒートシールして、本発明にかかる種々の形態の包装用容器を製造することができる。その他、例えば、自立性包装袋（スタンディングパウチ）等も製造することが可能であり、更に、本発明においては、上記の積層材を使用してチューブ容器等も製造することができる。上記において、ヒートシールの方法としては、例えば、バーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等の公知の方法で行うことができる。なお、本発明においては、上記のような包装用容器には、例えば、ワンピースタイプ、ツウピースタイプ、その他等の注出口、あるいは開閉用ジッパー等を任意に取り付けることができる。

【0021】次にまた、包装用容器として、紙基材を含む液体充填用紙容器の場合、例えば、積層材として、紙

基材を積層した積層材を製造し、これから所望の紙容器を製造するブランク板を製造し、しかる後該ブランク板を使用して胴部、底部、頭部等を製函して、例えば、ブリックタイプ、フラットタイプあるいはゲーベルトップタイプの液体用紙容器等を製造することができる。また、その形状は、角形容器、丸形等の円筒状の紙缶等のいずれのものでも製造することができる。

【0022】本発明において、上記のようにして製造した包装用容器は、透明性、酸素ガス、水蒸気等に対するガスバリア性、耐衝撃性等に優れ、更に、ラミネート加工、印刷加工、製袋ないし製函加工等の後加工適性を有し、また、バリア性膜としての蒸着薄膜の剥離を防止し、かつ、その熱的クラックの発生を阻止し、その劣化を防止して、バリア性膜として優れた耐性を発揮し、例えば、飲食品、医薬品、洗剤、シャンプー、オイル、歯磨き、接着剤、粘着剤等の化学品ないし化粧品、その他等の種々の物品の充填包装適性、保存適性等に優れているものである。

#### 【0023】

##### 【実施例】実施例1

巻き取り式の真空蒸着装置を使用し、厚さ $25\mu\text{m}$ の無延伸ポリプロピレンフィルム（東レ合成株式会社製、製品名、3259T）を基材とし、その片面に、放電プラズマ発生装置を用いて、プラズマ出力 $20\text{kW}$ 、酸素（ $\text{O}_2$ ）：アルゴン（ $\text{Ar}$ ）＝ $19:1$ からなる混合ガスを使用し、その混合ガス圧 $6\times 10^{-5}\text{Torr}$ 、処理速度 $600\text{mm}/\text{min}$ で酸素／アルゴン混合ガスプラズマ処理を蒸着前にインラインで行い、次いで、アルミニウムを蒸着源に用いてエレクトロンビーム（EB）加熱方式による真空蒸着法により、膜厚 $300\text{\AA}$ のアルミニウムの蒸着膜を形成して、本発明にかかるガスバリア性フィルムを製造した。

##### 【0024】実施例2

上記の実施例1と同様に、巻き取り式の真空蒸着装置を使用し、厚さ $25\mu\text{m}$ の無延伸ポリプロピレンフィルム（東レ合成株式会社製、製品名、3259T）を基材とし、その片面に、放電プラズマ発生装置を用いて、プラズマ出力 $35\text{kW}$ 、酸素（ $\text{O}_2$ ）：アルゴン（ $\text{Ar}$ ）＝ $19:1$ からなる混合ガスを使用し、その混合ガス圧 $6\times 10^{-5}\text{Torr}$ 、処理速度 $600\text{mm}/\text{min}$ で酸素／アルゴン混合ガスプラズマ処理を蒸着前にインラインで行い、次いで、アルミニウムを蒸着源に用いてエレクトロンビーム（EB）加熱方式による真空蒸着法により、膜厚 $200\text{\AA}$ のアルミニウムの蒸着膜を形成して、本発明にかかるガスバリア性フィルムを製造した。

##### 【0025】比較例1

上記の実施例1と同様に、厚さ $25\mu\text{m}$ の無延伸ポリプロピレンフィルム（東レ合成株式会社製、製品名、3259T）を基材とし、その片面に、アルミニウムを蒸着源に用いてエレクトロンビーム（EB）加熱方式による



真空蒸着法により、蒸着速度600mm/sで、膜厚300Åのアルミニウムの蒸着膜を形成して、アルミニウム蒸着フィルムを製造した(酸素ガスとアルゴンガスとの混合ガスを使用してプラズマ処理を行わなかった。)

#### 【0026】比較例2

上記の実施例1と同様に、巻き取り式の真空蒸着装置を使用し、厚さ25μmの無延伸ポリプロピレンフィルム(東レ合成株式会社製、製品名、3259T)を基材とし、その片面に、放電プラズマ発生装置を用いて、プラズマ出力20kW、ガス圧 $6 \times 10^{-5}$ Torr、処理速度600mm/minでアルゴンガスだけを用いたプラズマ処理を蒸着前にインラインで行い、次いで、アルミニウムを蒸着源に用いてエレクトロンビーム(EB)加熱方式による真空蒸着法により、膜厚300Åのアルミニウムの蒸着膜を形成して、アルミニウム蒸着フィルムを製造した(アルゴンガスのみによるプラズマ前処理)。

#### 【0027】実験例

上記の実施例1～2、および、比較例1～2で製造した各ガスバリア性フィルム、および、アルミニウム蒸着フィルムを使用し、下記に示す評価項目について試験を行い、そのデータを測定した。

##### (1)．酸素透過度の測定

上記で製造した各蒸着フィルムを使用し、温度25℃、湿度90%RHの条件で、米国、モコン(MOCON)社製の測定機〔機種名、オクストラン(OXTRAN 2/20)〕を使用して測定した。

##### (2)．水蒸気透過度の測定

上記で製造した各蒸着フィルムを使用し、温度37.8℃、湿度100%RHの条件で、米国、モコン(MOCON)社製の測定機〔機種名、パーマトラン(PERMATRAN 3/31)〕を使用して測定した。

##### (3)．ラミネート適性評価

上記で製造した各ガスバリア性フィルム、および、アルミニウム蒸着フィルムを使用し、まず、その蒸着膜面に、厚さ12μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(二村化学工業株式会社製、製品名、FE2001)を重ね合わせ、その両者を2液硬化型のポリウレタン系接着剤(武田薬品工業株式会社製、製品名、タケラック A-515/タケネート A-50)を用いて、塗工量4g/m<sup>2</sup>(dry)でドライラミネートし、しかる後、24時間エージング処理して、積層体を製造し、その積層体についてラミネート強度、バリア性、ゲルボテストを実施した。ラミネート強度の測定法は、ラミネートフィルムを15mm幅短冊状に切ったサンプルを低速引張試験機により、引張速度300mm/min、180度剥離にてラミネート強度測定を行った。上記の測定結果について、下記の表1、表2、表3、および、表4に示す。

#### 【0028】

【表1】ガスバリア性フィルム、および、アルミニウム蒸着フィルムの酸素透過度、および、水蒸気透過度の評価結果

	酸素透過度 (cc/m <sup>2</sup> ・day)	水蒸気透過度 (g/m <sup>2</sup> ・day)
実施例1	10.2	0.1
実施例2	11.4	0.1
比較例1	22.5	0.3
比較例2	19.8	0.4

#### 【0029】

##### 【表2】

積層体のラミネート強度の評価結果

【表3】

	ラミネート強度 (g/15mm巾)
実施例1	580
実施例2	660
比較例1	310
比較例2	550

【0030】

積層体の酸素透過度、および、水蒸気透過度の評価結果

	酸素透過度 (cc/m <sup>2</sup> ・day)	水蒸気透過度 (g/m <sup>2</sup> ・day)
実施例1	9.3	0.1
実施例2	10.7	0.1
比較例1	21.0	0.3
比較例2	19.1	0.4

【0031】

積層体のゲルポテストの評価結果

【表4】

	ゲルボ回数	酸素透過度 ( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )	水蒸気透過度 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )
実施例 1	10回	9.3	0.1
	25回	9.6	0.2
	50回	9.8	0.2
実施例 2	10回	10.8	0.1
	25回	11.0	0.3
	50回	11.2	0.4
比較例 1	10回	21.5	0.4
	25回	22.8	0.8
	50回	24.3	1.0
比較例 2	10回	19.3	0.4
	25回	19.5	0.5
	50回	19.5	0.5

【0032】上記の結果より明らかなように、実施例1～2のものは、いずれの測定項目においても優れていた。

【0033】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明は、蒸着膜形成直前の無延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、酸素ガスによるプラズマ処理、または、酸素ガスとアルゴンガスまたはヘリウムガスとの混合ガスによるプラズマ処理を行い、次いで、そのプラズマ処理面に、アルミニウムの蒸着膜を形成したところ、緻密なアルミニウムの蒸着膜を形成することができ、かつ、従来品と比較して、より薄い膜厚でも十分にハイバリア性を有し、更に、無延伸ポリプロピレンフィルムの表面とアルミニウムの蒸着膜との密着性に優れ、その結果、酸素ガスあるいは水蒸気等に対する極めて高いバリア性を有し、かつ、印刷加工適性、ラミネート加工適性、製袋加工適性等の後処理加工適性に優れ、例えば、飲食品、医薬品、化粧品、化学品、電子部品、その他等の種々の物品を充填包装するに有用なガスバリア性フィルムを製造し得ることができるというものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかるガスバリア性フィルムについて

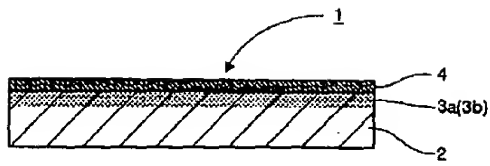
その一例の層構成を示す模式的断面図である。

【図2】本発明にかかるガスバリア性フィルムの製造法についてその一例を例示する巻き取り式真空蒸着装置の概略的構成図である。

【符号の説明】

- 1 ガスバリア性フィルム
- 2 無延伸ポリプロピレンフィルム
- 3a プラズマ処理面
- 3b プラズマ処理面
- 4 アルミニウムの蒸着膜
- 11 巻き取り式真空蒸着装置
- 12 真空チャンバー
- 13 巻き出しロール
- 14 無延伸ポリプロピレンフィルム
- 15、16 ガイドロール
- 15'、16' ガイドロール
- 17 冷却したコーティングドラム
- 18 プラズマ発生口
- 19 蒸着源
- 20 るつぼ
- 21 マスク
- 22 巻き取りロール

【図1】



【図2】

